

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Ho-Jin KWEON, et al.

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: To be assigned

Filed: March 7, 2002

Examiner: To be assigned

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES



**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2001-0017298

Filed: April 2, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: March 7, 2002

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 17298 호
Application Number PATENT-2001-0017298

출원년월일 : 2001년 04월 02일
Date of Application APR 02, 2001

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



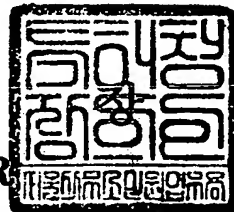
2001 년 12 월 07 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2001.04.02
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서준원
【성명의 영문표기】	SUH, Jun Won
【주민등록번호】	691007-1011416
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정현숙

【성명의 영문표기】

JUNG, Hyun Sook

【주민등록번호】

740130-2056123

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 산 24번지

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인

김은진 (인) 대리인

김원호 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

14 면 14,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

43,000 원

【첨부서류】

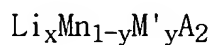
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

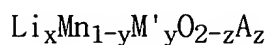
【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물에 관한 것으로서, 이 양극 활물질 조성물은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함하는 양극 활물질 및 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

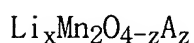
[화학식 1]



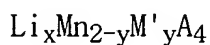
[화학식 2]



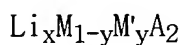
[화학식 3]



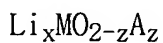
[화학식 4]



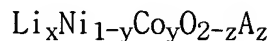
[화학식 5]



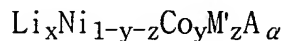
[화학식 6]



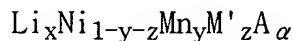
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 <$

$\alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'은 Al, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물은 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함함에 따라 우수한 사이클 수명 특성 및 열적 안정성을 나타낸다.

【대표도】

도 3

1020010017298

출력 일자: 2001/12/10

【색인어】

양극활물질, 리튬이차전지, 금속하이드록사이드

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물{POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트를 제조하는 공정을 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 참고예에서 사용한 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 XRD 패턴을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al-이소프로폭사이드의 DSC 측정 결과를 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 1, 참고예 1 내지 2 및 비교예 1의 양극 활물질 조성물을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 5는 비교예 1, 참고예 3 내지 5의 양극 활물질 조성물을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명의 실시예 4에서 B_2O_3 를 에탄올에 용해하고 건조하여 제조된 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말과 시판되는 B_2O_3 의 XRD 패턴을 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명의 실시예 4에서 B_2O_3 를 에탄올에 용해하고 건조하여 제조된 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말, 시판되는 H_3BO_3 및 B_2O_3 의 DSC를 측정하여 나타낸 그래프.

도 8은 본 발명의 실시예 5 및 6의 양극 활물질 조성물을 이용하여 제조된 양극과 비교예 1의 양극 및 실시예 4에서 B_2O_3 를 에탄올에 용해하고 건조하여 제조된 $HB(OH)_2$ 분말 자체의 DSC를 측정하여 나타낸 그래프.

도 9는 본 발명의 실시예 8 및 비교예 1 내지 2의 양극 활물질 조성물을 이용하여 제조된 양극의 DSC를 측정하여 나타낸 그래프.

도 10은 본 발명의 실시예 5 내지 6 및 비교예 1의 방법으로 제조된 코인 전지의 저율 용량 특성(capability)을 나타낸 그래프.

도 11은 본 발명의 실시예 5 내지 6 및 비교예 1의 방법으로 제조된 코인 전지의 고율 용량 특성을 나타낸 그래프.

도 12는 비교예 1 및 참고예 1 내지 2의 방법으로 제조된 코인 전지의 용량 특성을 나타낸 그래프.

도 13은 비교예 1 및 참고예 6 내지 7의 방법으로 제조된 코인 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14> [산업상 이용 분야]

<15> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사이클 수명 특성 및 열적 안전성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물에 관한 것이다.

<16> [종래 기술]

<17> 현재 상업화되어 사용중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V 대의 전지로서 3C이라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다. 이러한 리튬 이차 전지의 양극 소재는 전 세계에 유통되고 있는 전지의 95% 이상의 고가격의 LiCoO_2 를 사용하고 있으며, 이러한 LiCoO_2 를 대체하고자 하는 노력들이 많이 진행되고 있다. LiCoO_2 분말을 양극 소재로 사용하는 리튬 이차 전지는 수명 특성이 비교적 우수하며, 방전 평탄성이 우수하긴 하나, 지속적인 성능 개선을 통한 수명 증대와 전력 특성의 향상 요구 등 지속적인 성능 개선에 대한 요구가 있어, 많은 연구가 진행되고 있다.

<18> 이러한 양극 소재인 LiCoO_2 의 개선 중의 하나로 미국 특허 제 5,292,601 호에 Li_xMO_2 (M은 Co, Ni 및 Mn 중 적어도 하나의 원소이고, x는 0.5 내지 1임)가 기술되어 있다. 미국 특허 제 5,705,291 호에는 보론 옥사이드, 보론산, 리튬 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 메타보레이트, 실리콘 디옥사이드, 리튬 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물과 리티에이티드 인터칼레이션 화합물(lithiated intercalation compound)을 혼합하고, 이를 400℃ 이상의 온도로 소성하여 상기 리티에이티드 인터칼레이션 화합물 표면을 옥사이드로 코팅하는 내용이 기술되어 있다.

<19> 그러나 여전히 사이클 수명 특성이 우수한 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행중이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명의 목적은 사이클 수명 특성 및 열적 안전성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함하는 양극 활물질; 및 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 하나 이상 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공한다.

<22> [화학식 1]

<23> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<24> [화학식 2]

<25> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<26> [화학식 3]

<27> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

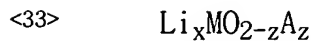
<28> [화학식 4]

<29> $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{M}'_y\text{A}_4$

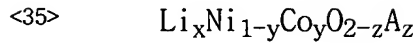
<30> [화학식 5]

<31> $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

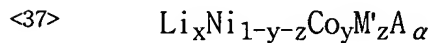
<32> [화학식 6]



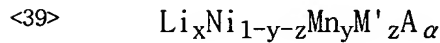
<34> [화학식 7]



<36> [화학식 8]



<38> [화학식 9]



<40> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고

, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'은 Al, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<41> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<42> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물은 양극 활물질과, 사이클 수명 향상을 위하여 첨가제로 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트를 하나 이상 포함한다.

- <43> 상기 금속은 유기 용매 또는 물에 용해될 수 있는 것이면 어떠한 것이나 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 또는 Zr을 사용할 수 있다.
- <44> 상기 첨가제는 비정질 또는 결정질을 모두 사용할 수 있다. 바람직하게는, 도 1에 나타낸 것과 같이, 상기 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트는 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 상온 내지 200℃에서 1 내지 24시간 동안 건조하여 제조된 것을 사용하는 것이 사이클 수명 향상 효과가 더욱 우수하므로 바람직하다.
- <45> 상기 첨가제 중에서 금속 하이드록사이드가 사이클 수명 특성 및 열적 안정성(thermal stability)이 가장 우수하며, 금속으로 Al을 사용할 경우에는 비정질 Al 하이드록사이드가 바람직하고, 또한, 금속으로 B를 사용하는 경우에는 결정질 B 하이드록사이드가 바람직하다.
- <46> 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액은 상기 금속 또는 금속을 포함하는 물질을 이용하여 제조되며, 사용되는 용매에 대한 이들의 용해도가 다르므로 사용 용매의 종류에 따라 사용되는 금속의 형태를 적절하게 선택하는 것은 이 분야의 통상의 지식으로 가능하다. 이를 더욱 자세히 설명하면, 상기 금속 유기 용액은 금속, 금속 알콕사이드, 금속염, 금속 옥사이드를 유기 용매에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류하여 제조할 수 있다. 상기 금속 수용액은 금속염 또는 금속 옥사이드를 물에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다.

<47> 상기 금속 유기 용매 제조시 사용가능한 유기 용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤이 있다. 이때, 상기 금속 유기 용액 또는 상기 금속 수용액의 농도는 건조 공정 또는 열처리 공정에서 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 금속 옥사이드로 전환될 수 있을 정도이면 충분하며, 특별히 제한되지 않는다.

<48> 상기 금속 알콕사이드 용액 중, Si 알콕사이드 용액의 대표적인 예로는 테트라에틸오르토실리케이트(tetraorthosilicate) 용액을 들 수 있으며, 이 용액은 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조하여 사용할 수도 있고 시판되는 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 사용할 수도 있다. 상기 금속 수용액의 대표적인 예로는 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 또는 암모니움 바나데이트 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 보론을 포함하는 코팅 용액으로는 B_2O_3 또는 H_3BO_3 를 유기 용매 또는 물에 용해한 것을 사용할 수도 있고, B_2O_3 를 유기 용매 또는 물에 용해한 후, 이를 건조하여 제조된 $HB(OH)_2$ 를 유기 용매 또는 물에 용해하여 사용할 수도 있다.

<49> 상기 건조 공정을 상온보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 건조 시간이 너무 오래 걸려 바람직하지 않고, $200^\circ C$ 를 초과하는 경우에는 목적하는 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트가 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 건조 시간이 1시간 미만일 경우에는 용매가 완전히 증발되지 않아 목적 생성물인 금속 하이드록사

이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트가 형성되지 않는 문제점이 있고, 24시간을 초과하는 경우에는 열분해에 의하여 목적 생성물의 구조가 파괴될 우려가 있다.

<50> 상기 건조 공정의 조건에 따라 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트가 각각 또는 혼합되어 형성될 수 있다. 예를 들어 탄산가스 분위기에서 건조하면 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트 분말이 형성될 수 있다.

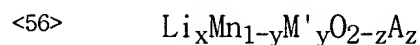
<51> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물에 포함되는 첨가제의 양은 0.1 중량% 이상, 1 중량% 미만인 바람직하고, 0.1 내지 0.5 중량%가 더욱 바람직하다. 첨가제의 양이 0.1 중량% 미만일 경우에는 이를 첨가함에 따른 사이클 수명 향상 효과 및 열적 안전성 효과가 미미하며, 1 중량% 이상일 경우에는 오히려 사이클 수명 향상 효과가 저하되어 바람직하지 않다. 본 발명에서는 첨가제인 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 0.1 중량% 이상, 1 중량% 미만으로 소량 사용함에 따라 경제적이다.

<52> 본 발명에서 사용된 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 하나 이상 포함한다.

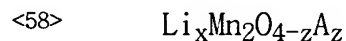
<53> [화학식 1]

<54> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<55> [화학식 2]



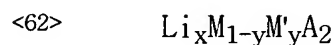
<57> [화학식 3]



<59> [화학식 4]



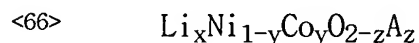
<61> [화학식 5]



<63> [화학식 6]



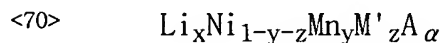
<65> [화학식 7]



<67> [화학식 8]



<69> [화학식 9]



<71> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고

, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce,

Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu,

Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상

의 원소이고, M'은 Al, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<72> 본 발명의 양극 활물질 조성물은 이 양극 활물질 조성물이 도포되는 전류 집전체와의 결합력을 향상시키기 위하여 결합제(binder)를 더욱 포함할 수도 있다. 결합제로는 일반적으로 양극 활물질 조성물에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 클로라이드를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질 조성물은 도전성을 증가시키기 위한 도전재를 더욱 포함할 수 도 있다. 도전재로는 일반적으로 활물질 조성물의 도전성을 증가시킬 수 있는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 카본을 사용할 수 있다.

<73> 이와 같이, 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물이 첨가된 양극 활물질 조성물을 사용하여 전지를 제조하면, 방전 전위가 향상되고 이에 따라 전력량(power) 특성이 향상되어 동일 크기의 전지를 만들었을 때, 전력량 특성이 커서, 사용시간이 기존보다 커질 수 있으며, 열적 안전성 효과가 우수하다. 또한, 첨가되는 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물의 양이 적으므로, 경제적으로 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

<74> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<75> (실시예 1)

<76> Al-이소프로폭사이드 분말 5g과 에탄올 95g을 혼합하고, 이 혼합물을 약 4시간 교반하여 흰색의 우유빛의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하였다. 상기 용액을 100℃ 오븐에서 10시간동안 건조하여 흰색의 Al(OH)₃ 분말을 얻었다.

<77> LiCoO₂ 분말을 양극 활물질로 사용하여, 이 양극 활물질/Al(OH)₃ 분말/도전재/바인더를 93.5/0.5/3/3의 중량% 비율로 N-메틸 피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

<78> 25μm 두께의 Al-포일 위에 상기 슬러리를 100μm 두께로 코팅하고, 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다. 이 양극 극판과, 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용액(1/1 부피비)을 전해액으로 사용하고, 새로운(fresh)한 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 전지를 제조하였다.

<79> (실시예 2)

<80> 양극 활물질/Al(OH)₃ 분말/도전재/바인더의 혼합 비율을 93.9/0.1/3/3의 중량% 비율로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<81> (실시예 3)

- <82> 양극 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말/도전재/바인더의 혼합 비율을 93.1/0.9/3/3의 중량% 비율로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <83> (비교예 1)
- <84> LiCoO_2 양극 활물질/도전재/바인더를 94/3/3 중량% 비율로 N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- <85> 상기 양극 활물질 슬러리를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.
- <86> (참고예 1)
- <87> 양극 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말/도전재/바인더를 93/1/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <88> (참고예 2)
- <89> 양극 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말/도전재/바인더를 89/5/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <90> (참고예 3)
- <91> LiCoO_2 양극 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ /도전재/바인더를 93.5/0.5/3/3의 중량% 비율로 N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 때, 사용한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말을 사용하였다.
- <92> 상기 양극 활물질 슬러리를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.
- <93> (참고예 4)

- <94> 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ /도전재/바인더를 93/1/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 참고예 3과 동일하게 실시하였다.
- <95> (참고예 5)
- <96> 활물질/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ /도전재/바인더를 89/5/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 참고예 3과 동일하게 실시하였다.
- <97> 상기 실시예 1에서 제조하여 사용한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말과 상기 참고예 3에서 사용한 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말의 XRD 패턴을 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1에서 Al-이소프로폭사이드 용액을 건조하여 제조된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (도 1의 B)는 비정질인데 반하여, 참고예 3에서 사용한 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (도 1의 A)는 결정질을 나타냄을 알 수 있다.
- <98> 도 3에는 Al-이소프로폭사이드 분말과 실시예 1에서 Al-이소프로폭사이드 분말을 에탄올에 용해시킨 후, 100°C 에서 건조하여 제조된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말에 대한 DSC 측정 결과이다. DSC는 910 DSC(TA instrument사 제품)을 이용하여 측정하였다. Al-이소프로폭사이드 분말 자체로는 약간의 흡열 반응과 큰 발열 반응이 나타나는데 반하여, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말은 발열하는 현상이 전혀 없으므로 열적 안전성을 다소 향상시킬 것으로 예측된다.
- <99> 또한, 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가에 따른 전지의 사이클 수명 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1, 참고예 1 내지 2와 비교예 1에 따라 제조된 코인 전지의 사이클 수명 특성을 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 것과 같이, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 0.5 중량% 첨가된 실시예 1(도 3의 a)의 코인 전지의 사이클

수명 특성이 가장 우수하며, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가량이 1 중량%(참고예 1, 도 3의 b) 또는 5 중량%(참고예 2, 도 3의 c)로 증가된 경우는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 첨가되지 않은 비교예 1(도 3의 d)의 코인 전지와 유사하거나 오히려 저하된 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

<100> 아울러, 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 사용하였을 때의 사이클 수명 특성을 알아보기 위하여, 비교예 1 및 참고예 3 내지 5에 따라 제조된 코인 전지의 사이클 수명 특성을 측정하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 사이클 수명 특성은 4.3 내지 2.75V 사이에서 $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$ (1회), $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$ (3회), $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$ (10회), $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (21회)의 조건으로 전류량을 변화시키면서 측정하였다. 도 5에 나타낸 것과 같이, 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가한 경우에는 그 첨가량이 0.5 중량%인 참고예 3(도 5의 b)의 코인 전지도 사이클 수명 특성이 비교예 1(도 5의 a)과 유사하거나 저하된 특성을 나타내며, 그 첨가량이 1 중량%로 증가된 참고예 4(도 5의 c)는 비교예 1보다 저하된 사이클 수명 특성을 나타내고, 특히 그 첨가량이 5 중량%인 참고예 5(도 5의 d)는 비교예 1에 비하여 현저하게 저하된 사이클 수명 특성을 나타낸다.

<101> 도 4 및 도 5에 나타낸 결과에 따라 시판되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 사용하는 경우에는 본 발명에서 얻고자 하는 사이클 수명 향상 효과를 얻을 수 없으며, 또한, 그 사용량이 1 중량% 이상일 경우에도 이러한 효과를 얻기는 힘든 것을 알 수 있다.

<102> 실시예 2 및 실시예 3의 활물질을 사용한 전지도 실시예 1과 유사한 XRD, DSC 및 사이클 수명 결과가 나타났다.

<103> (실시예 4)

<104> B_2O_3 분말 5g과 에탄올 95g을 혼합하고, 이 혼합물을 약 1시간 정도 교반하여 깨끗하고 투명한 5 중량% 농도의 B-용액을 제조하였다. 이 용액을 100℃에서 10시간동안 건조하여 흰색의 미세한 $HB(OH)_2$ 분말을 제조하였다.

<105> $LiCoO_2$ 양극 활물질/ $HB(OH)_2$ 분말/도전재/바인더를 93.1/0.9/3/3의 중량% 비율로 N-메틸 피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

<106> (실시예 5)

<107> $LiCoO_2$ 양극 활물질/ $HB(OH)_2$ 분말/도전재/바인더의 혼합 비율을 93.9/0.1/3/3으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

<108> (실시예 6)

<109> $LiCoO_2$ 양극 활물질/ $HB(OH)_2$ 분말/도전재/바인더의 혼합 비율을 93.7/0.3/3/3으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

<110> (실시예 7)

<111> $LiCoO_2$ 양극 활물질/ $HB(OH)_2$ 분말/도전재/바인더의 혼합 비율을 93.5/0.5/3/3으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

<112> (실시예 8)

- <113> 양극 활물질로 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.
- <114> (비교예 2)
- <115> 양극 활물질로 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.
- <116> (참고예 6)
- <117> 활물질/시판되는 B_2O_3 /도전재/바인더를 95.7/0.3/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- <118> (참고예 7)
- <119> 활물질/시판되는 B_2O_3 /도전재/바인더를 94.45/0.55/3/3의 중량% 비율로 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- <120> 상기 실시예 4에서 제조한 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말의 구조를 확인하기 위하여 XRD 패턴을 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 참고로 시판되는 B_2O_3 (보론 옥사이드, boron oxide)의 XRD 패턴도 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 결과를 보면, 시판되는 B_2O_3 의 XRD 패턴은 깨끗하게 측정되지 않은 반면, 실시예 4의 분말은 깨끗한 단일 상(single phase)의 XRD 패턴을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 실시예 4의 XRD 패턴이 JCPDS 카드 번호 72-1067호의 물질과 동일하므로, 하이드로젠 보레이트(hydrogen borate, $\text{HB}(\text{OH})_2$)임을 확인할 수 있다.

<121> 아울러, 상기 실시예 4의 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말의 열 특성을 알아보기 위하여, $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말의 DSC를 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 참고로 시판되는 H_3BO_3 (보론산, boric acid) 및 B_2O_3 의 DSC 측정 결과도 도 7에 나타내었다. 도 7에서, a는 H_3BO_3 의 DSC 측정 결과이고, b는 실시예 4, c는 B_2O_3 의 DSC 측정 결과이다. 도 7에 나타낸 것과 같이, 3가지 분말 모두 온도는 다르지만 흡열하는 피크가 관찰되었다. 이중에서, 시판되는 H_3BO_3 의 흡열량(피크 면적)이 크기는 하나, 이 물질은 발열 반응이 약 160°C 부근임에 따라, 일반적으로 약 200°C 부근에서 발열 반응을 야기하는 리튬 화합물이 발산시키는 열을 흡수하기는 힘들므로 열적 안정성을 향상시키는 효과를 얻기 힘들다. 또한, 약 200°C 부근에서 흡열 반응을 나타내는 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말과 B_2O_3 중에서는 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말의 흡열량이 B_2O_3 보다 약 10배 이상 큼에 따라 리튬 화합물의 발산 열을 흡수하여 열적 안정성을 향상시키는 효과가 매우 클 것을 예상할 수 있다.

<122> $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말을 양극 활물질 슬러리에 첨가함에 따른 열적 안전성 효과를 알아보기 위하여, 실시예 5 내지 6 및 비교예 1의 방법으로 제조된 코인 전지의 DSC를 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에서, a는 실시예 5, b는 실시예 6, c는 비교예 1의 DSC 측정 결과이다. 또한, 참고로, $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말 자체의 DSC 측정 결과도 도 8에 같이 나타내었다(도 8의 d). DSC는 상기 코인 전지를 4.3V로 충전한 후, 코인 전지를 건조실(dry room)에서 해체하여 양극을 분리하고, 이 분리된 양극에서 양극 활물질만을 약 10mg 채취하여 910 DSC(TA instrument사 제품)을 이용하여 측정하였다. 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, $\text{HB}(\text{OH})_2$ 분말 자체(도 8의 d)는 약 200°C 부근에서 큰 흡열 피크가 나타나고 있

는 것을 알 수 있으며, 순수한 LiCoO_2 (비교예 1, 도 8의 c)의 경우에는 약 200 내지 220℃에 걸쳐 큰 발열 피크가 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 충전된 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 Co-O 결합이 약해져서 O_2 가 분해하여 발생하며, 발생된 O_2 가 전해액과 반응하여 큰 발열을 일으키는 것으로 이러한 현상이 전지 시스템의 안전성을 저하시키는 요인이다. 본 발명의 HB(OH)_2 분말은 약 200℃ 부근에서 큰 흡열 반응을 일으켜 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 발열량을 흡수하여 상쇄시킴으로서 전지의 열적 안전성 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 생각된다. 그 결과로서 LiCoO_2 에 HB(OH)_2 분말을 0.1 중량%(실시예 5, 도 8의 a), 0.3 중량%(실시예 6, 도 8의 b) 첨가한 경우, DSC 그림에서 보는 바와 같이 200℃ 부근의 발열량은 없어졌으며, HB(OH)_2 분말의 영향으로 분해 온도가 높은 쪽으로, HB(OH)_2 분말의 첨가량이 많을수록 이동(shift)하는 결과를 얻을 수 있었다.

<123> HB(OH)_2 첨가에 의한 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 의 열적 안전성 향상 효과를 알아보기 위하여, 실시예 8 및 비교예 2의 코인 전지의 DSC를 측정한 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9에서 a는 실시예 8, c는 비교예 2의 DSC 측정 결과이다. 아울러, 양극 활물질이 LiCoO_2 인 비교예 1의 코인 전지의 DSC 측정 결과도 도 9에 나

타내었다(도 9의 b). DSC는 상기 코인 전지를 4.3V로 충전한 후, 코인 전지를 건조실(dry room)에서 해체하여 양극을 분리하고, 이 분리된 양극에서 양극 활물질만을 약 10mg 채취하여 910 DSC(TA instrument사 제품)을 이용하여 측정하였다. 일반적으로 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ (도 9의 c)는 발열 피크가 좁고 열분해 온도가 LiCoO_2 보다 높기는 하나, 발열 피크가 매우 뾰족(sharp)하여, 즉 매우 급격히 발열되는 현상으로 인해 열적 안전성이 매우 안 좋은 물질로 알려져 있다. 그러나 도 9에 나타낸 것과 같이, 이 물질에 HB(OH)_2 분말을 첨가함에 따라 피크가 매우 완만(broad)하게 형성되고, 발열량(피크 면적)도 감소함에 따라(도 9의 a) 열적 안전성이 LiCoO_2 (도 9의 c)보다 향상됨을 알 수 있다.

<124> 도 10 및 11은 LiCoO_2 에 HB(OH)_2 분말을 0.1, 0.3 및 0.5 중량% 첨가한 실시예 5, 6 및 7의 코인 전지와 HB(OH)_2 분말을 첨가하지 않은 비교예 1의 코인 전지의 저율(0.1C) 및 고율(1.0C) 용량 특성(capability)을 각각 나타낸 것이다. 도 10 및 11에서, d는 비교예 1, a는 실시예 5, b는 실시예 6 및 c는 실시예 7의 용량 특성을 나타낸다. 도 12는 실시예 5 내지 7 및 비교예 1의 코인 전지의 충방전 속도에 따른 사이클 수명 특성 결과이다. 도 13에서, a는 실시예 5, b는 실시예 7, c는 실시예 6, d는 비교예 1의 사이클 수명 특성 결과이다. 도 10 내지 도 12에 나타낸 것과 같이, HB(OH)_2 를 첨가함에 따라 용량 특성 및 사이클 수명 특성이 증가하나, 그 양이 증가할수록 오히려 고율에서의 용량 특성 및 사이클 수명 특성이 감

소하므로 1 중량% 이상 사용할 경우에는 고율에서의 용량 특성과 사이클 수명 특성이 현저하게 저하될 것을 알 수 있다. 따라서, HB(OH)_2 분말의 첨가에 의한 열적 안전성 향상의 효과는 소량으로도 탁월하며, 0.5 중량% 정도 범위 안에서는 전기화학적 특성의 감소도 최소화할 수 있어, 날로 안전성을 중요시하는 최근의 개발 흐름에 있어서, HB(OH)_2 분말의 위력은 강력할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 도 12에 나타낸 것과 같이, 시판되는 B_2O_3 를 첨가하였을 경우에는 오히려 용량 특성이 감소되는 것을 알 수 있다.

<125> 또한, 시판되는 B_2O_3 첨가에 따른 용량 특성을 알아보기 위하여, LiCoO_2 와, 이 LiCoO_2 에 시판되는 B_2O_3 분말을 0.3 및 0.55 중량% 첨가한 비교예 1, 참고예 6 및 7의 코인 전지의 저율(0.1C) 용량 특성을 도 13에 나타내었다. 도 13에서, a는 참고예 6, b는 참고예 7 및 c는 비교예 1의 용량 특성을 나타낸다. 도 13에 나타낸 것과 같이, 시판되는 B_2O_3 를 첨가하는 경우에는 그 첨가량이 소량이라도 오히려 LiCoO_2 보다 열화된 용량 특성을 나타냄을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<126> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물은 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 금속 옥사이드를 포함함에 따라 우수한 사이클 수명 특성 및 열적 안정성을 나타낸다.

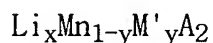
【특허청구범위】

【청구항 1】

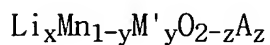
하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함하는 양극 활물질; 및

금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시카보네이트부터 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

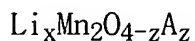
[화학식 1]



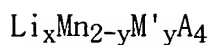
[화학식 2]



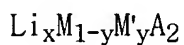
[화학식 3]



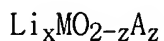
[화학식 4]



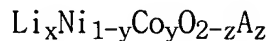
[화학식 5]



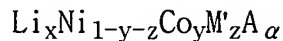
[화학식 6]



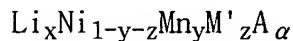
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'은 Al, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 3】

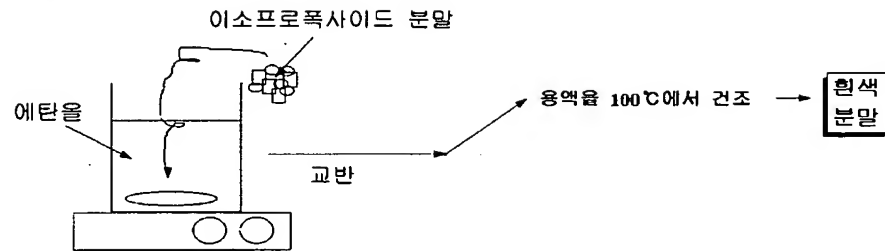
제 1 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물은 상기 첨가제를 0.1 중량% 이상, 1 중량% 미만의 양으로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 4】

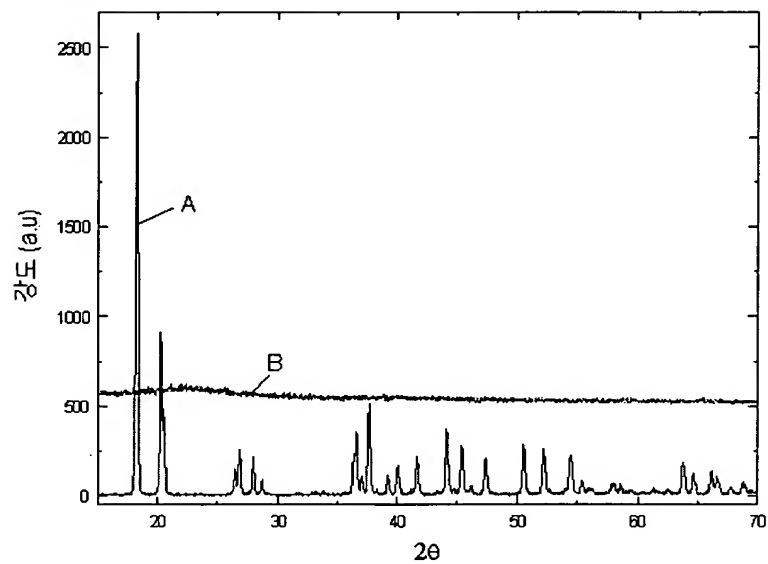
제 1 항에 있어서, 상기 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트는 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 상온 내지 200℃에서 1 내지 24시간 동안 건조하여 제조된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

【도면】

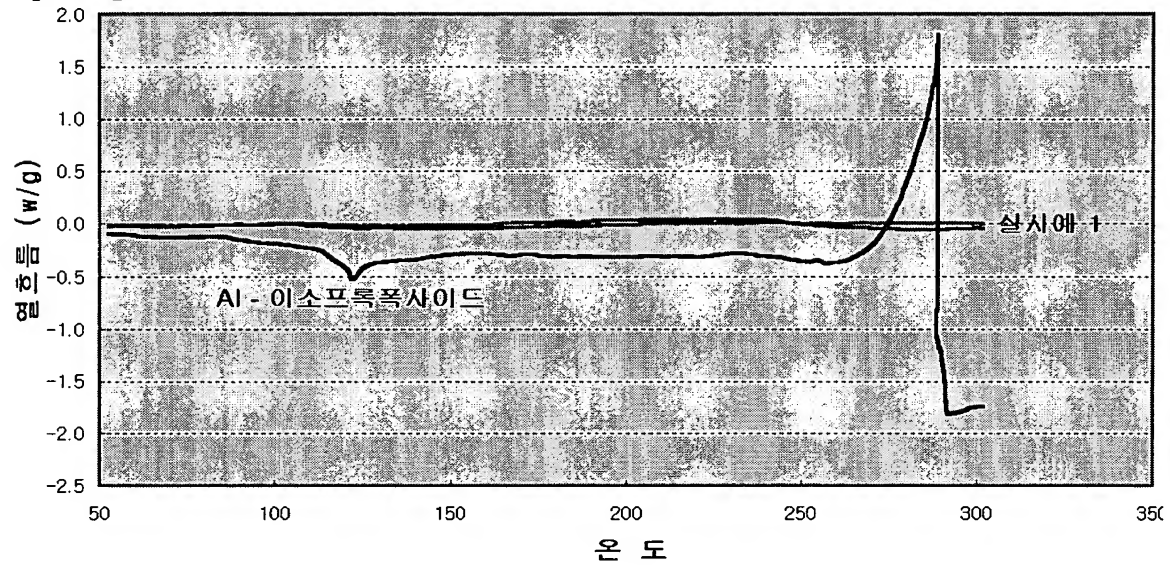
【도 1】



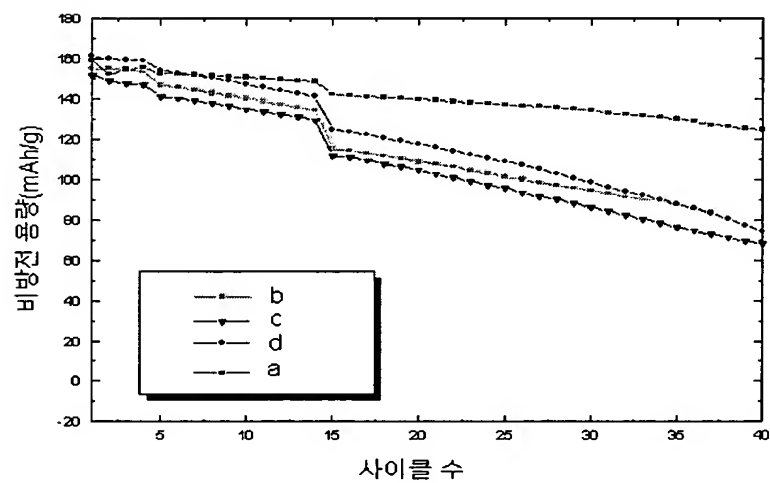
【도 2】



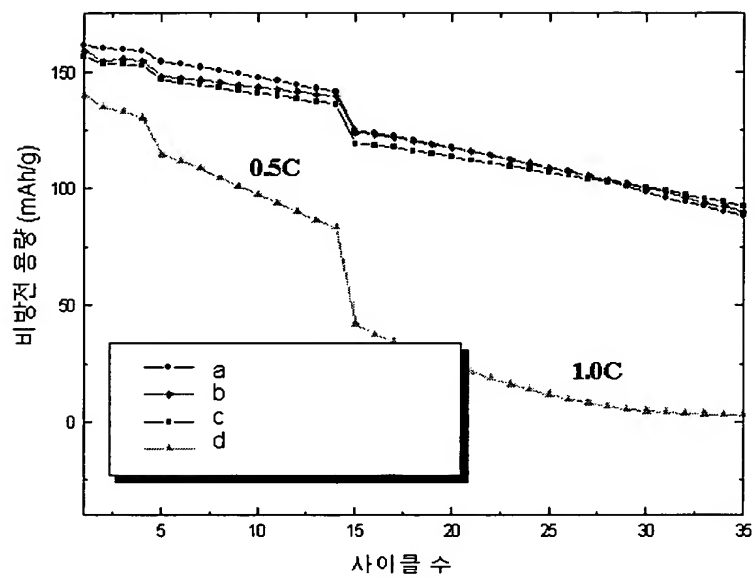
【도 3】



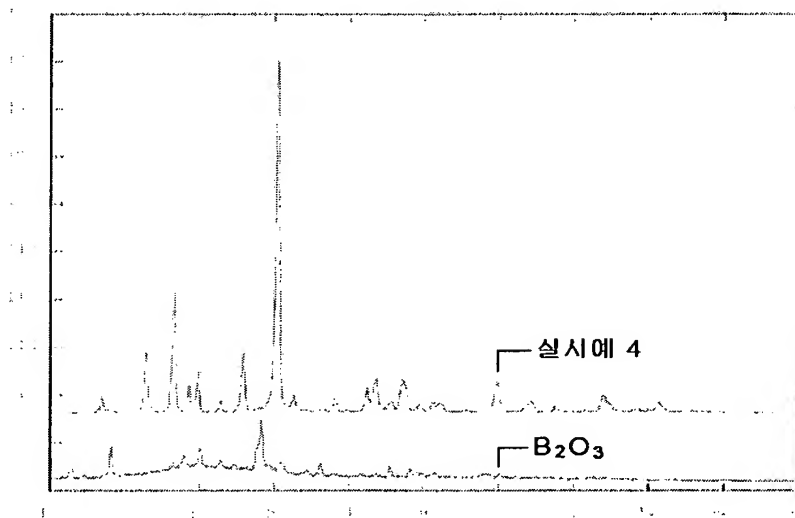
【도 4】



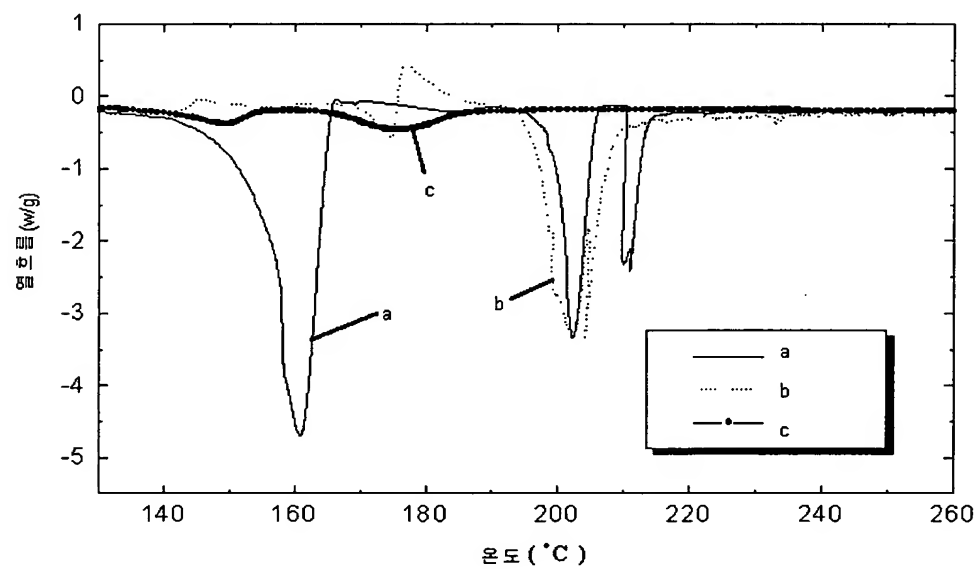
【도 5】



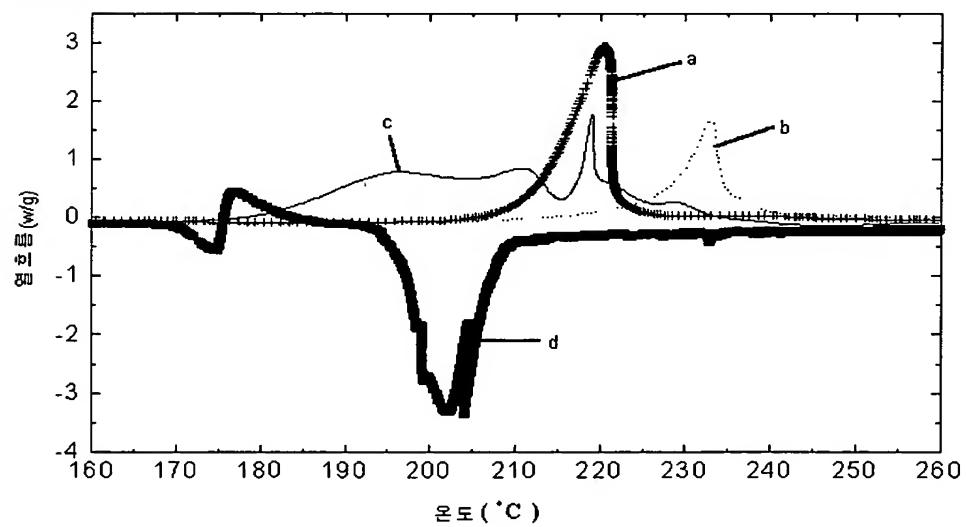
【도 6】



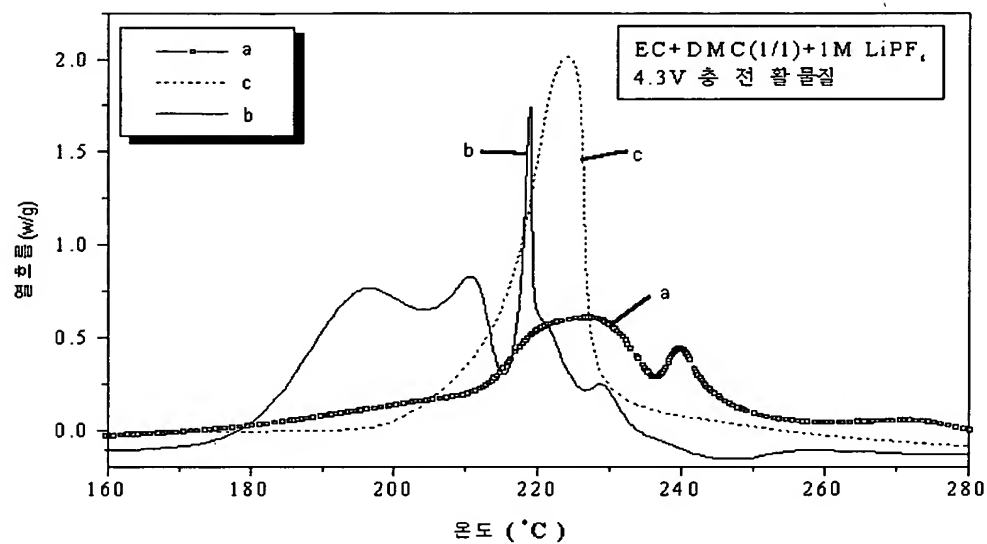
【도 7】



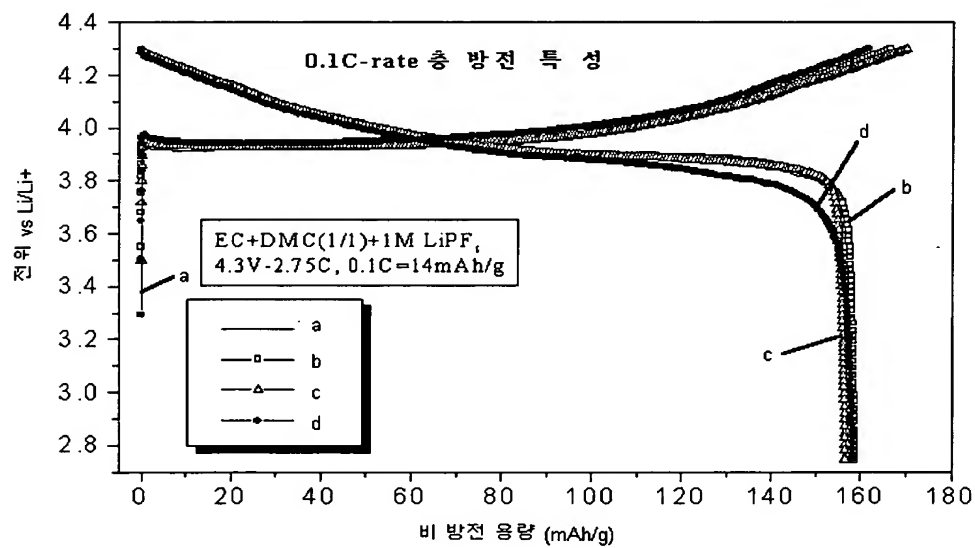
【도 8】



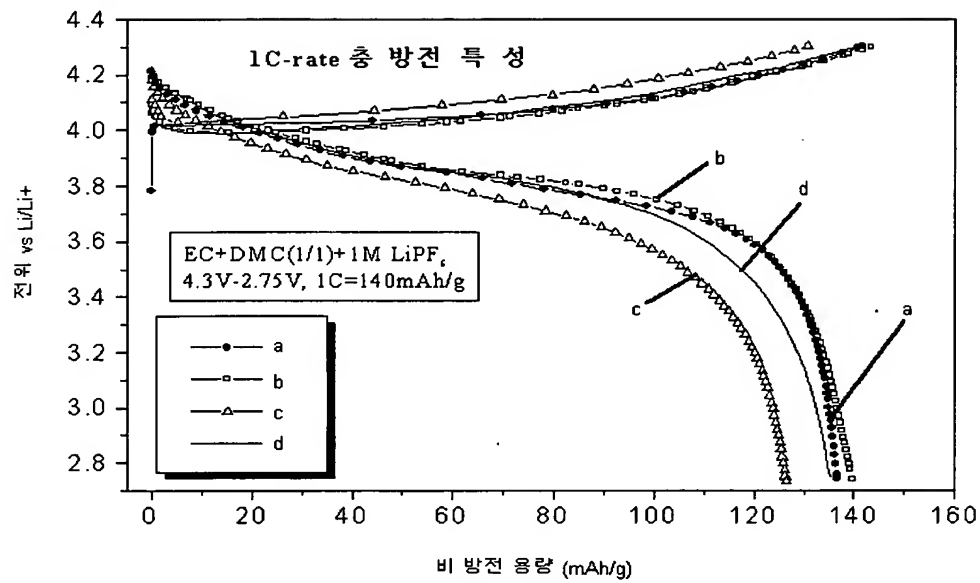
【도 9】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

